

2. 9/5/2002

011850081

WPI Acc No: 1998-266991/199824

XRAM Acc No: C98-083117

Hair-dyeing agent composition having good dyeing properties
- consisting of acidic dye and acidic aminoacid resin

Patent Assignee: MITSUBISHI CHEM CORP (MITU)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|-------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| JP 10087450 | A | 19980407 | JP 96243516 | A | 19960913 | 199824 B |

Priority Applications (No Type Date): JP 96243516 A 19960913

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|-------------|------|--------|-------------|--------------|
| JP 10087450 | A | 6 | A61K-007/13 | |

Abstract (Basic): JP 10087450 A

A hair-dyeing agent composition contains (A) an acidic dye and (b) an acidic amino acid resin. Pref. the content of (B) is 0.05-30 wt. %.
Pref. (B) is a water- soluble resin having a wt. average molecular wt. of 500-500,000.

ADVANTAGE - The composition has good dyeing properties, high colour durability and high safety to the hair and head skin.

Dwg. 0/0

Title Terms: HAIR; DYE; AGENT; COMPOSITION; DYE; PROPERTIES; CONSIST;

ACIDIC; DYE; ACIDIC; AMINOACID; RESIN

Derwent Class: A96; D21; E24

International Patent Class (Main): A61K-007/13

International Patent Class (Additional): C08L-077/04

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-87450

(43)公開日 平成10年(1998)4月7日

(51)Int.CI.⁶

識別記号 序内整理番号

F I

技術表示箇所

A61K 7/13

A61K 7/13

C08L 77/04

C08L 77/04

審査請求 未請求 請求項の数 5 ○ L (全6頁)

(21)出願番号

特願平8-243516

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(22)出願日 平成8年(1996)9月13日

(72)発明者 富田 雅之

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】染毛剤組成物

(57)【要約】

【課題】 染色性・色もち等が良く、かつ、毛髪・頭皮への安全性の高い染毛剤組成物を提供する。

【解決手段】 (A)酸性染料及び(B)酸性アミノ酸樹脂を含有することを特徴とする染毛剤組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 酸性染料及び(B) 酸性アミノ酸樹脂を含有することを特徴とする染毛剤組成物。

【請求項2】 酸性アミノ酸樹脂が、ポリアスパラギン酸及び／またはポリアスパラギン酸誘導体であることを特徴とする請求項1記載の染毛剤組成物。

【請求項3】 全組成物中における酸性アミノ酸樹脂の含有量が0.05～30重量%であることを特徴とする請求項1又は2のいずれか記載の染毛剤組成物。

【請求項4】 酸性アミノ酸樹脂の重量平均分子量が500～500000の水溶性樹脂であることを特徴とする請求項1～3のいずれか記載の染毛剤組成物。

【請求項5】 酸性アミノ酸がアスパラギン酸含有モノマーを触媒の存在下、無溶媒中で重縮合し、次いで、加水分解することにより得られるポリアスパラギン酸及び／またはポリアスパラギン酸誘導体であることを特徴とする請求項2記載の染毛剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、染色性に優れるとともに色もちが良く、かつ、毛髪に良好な感触を付与でき、しかも、毛髪や皮膚に対して安全性の高い染色剤組成物に関するもの。

【0002】

【従来の技術】 近年、汎用されている酸化染毛剤は、染毛時、アルカリ性下に過酸化水素を作用させるため、扱い方によっては、毛髪の損傷や皮膚への刺激を引き起こしてしまう事があった。このため、毛髪、頭皮に対して影響の少ない酸性染料を用いた染毛剤が研究されてきた。例えば、特開昭60-228407号公報、特願平4-69323号公報では、染色性、毛髪、皮膚への刺激性を改良した染毛剤が提案されているが、その改良の程度は、必ずしも十分ではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、上記技術の問題点を解決し、染色性に優れるとともに色もちが良く、かつ、毛髪に良好な感触を付与でき、しかも、毛髪や皮膚に対して安全性の高い染色剤組成物を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題に鑑み銳意研究を行ったところ、(A) 酸性染料、(B) 酸性アミノ酸樹脂を含有する染毛剤組成物が、染毛剤として、良好な性能を発揮することを見いだし、本発明に到達した。以下、本発明を具体的に説明する。

【0005】 (A) 酸性染料

本発明で対象となる酸性染料としては、通常の染毛剤用として使用されている公知のスルホン酸基を有する水溶性染料であり、例えば、ニトロ染料、アゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、キ

10

ノリン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料等が挙げられ、具体的には、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、赤色201号、赤色227号、赤色220号、赤色230号、赤色231号、赤色232号、赤色401号、赤色501号、赤色502号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、黄色402号、黄色403号、黄色406号、黄色407号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、緑色205号、緑色401号、緑色402号、青色1号、青色2号、青色202号、青色203号、青色205号、橙色205号、橙色207号、橙色402号、褐色201号、紫色401号、黒色401号等が挙げられる。

20

【0006】 上記酸性染料の含有量は、通常、染毛剤組成物中、0.0001～1.0重量%、好ましくは、0.001～5重量%である。酸性染料の含有量が、0.001重量%未満では、十分な染色性が得難く、1.0重量%を越えると、染料の増加に対する染色性の向上が、ほとんど見られなくなる。

【0007】 (A) 酸性アミノ酸樹脂

30

本発明では、染毛剤組成物中に酸性アミノ酸樹脂を配合することを必須とするものである。この酸性アミノ酸樹脂としては、例えば、アスパラギン酸、グルタミン酸等のモノアミノジカルボン酸あるいは、その混合物からなる酸性アミノ酸のポリマー及びその誘導体が挙げられ、特に、ポリアスパラギン酸及びポリアスパラギン酸誘導体が好ましい。なお、ここで、前記ポリマーの誘導体とは、ポリマー分子中の酸性アミノ酸構造の一部が例えば、アルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩となったもの、また酸性アミノ酸構造の一部にスルホン酸基、アルキル基、アミノ基、水酸基及び／又はエポキシ基等の官能基が導入されたものが挙げられる。これら官能基は併用する酸性染料中のスルホン酸基、アミノ基等の官能基との反応性を考慮して選択することが、特に好ましい。本発明で用いる酸性アミノ酸樹脂の重量平均分子量は通常、500～500000であり、この樹脂は高い水溶性を示すものである。

40

【0008】 本発明の酸性アミノ酸樹脂は公知の方法により製造することができるが、例えば、ポリアスパラギン酸及びその誘導体を製造する場合には、ポリスクシンイミドを必要に応じて、官能基含有アミノ化合物などと反応させた後、加水分解することによりポリアスパラギン酸又はその誘導体を得る方法が代表的である。以下、このポリアスパラギン酸又はその誘導体の製造につき説明する。

50

【0009】 (ポリスクシンイミド) 本発明で用いるポリスクシンイミドはポリマー中にスクシンイミドユニットを50モル%以上含むのが望ましい。このポリスクシンイミドの製造方法としては、例えば、マレイン酸とア

ンモニアを反応させて得られる生成物、マレアミド酸及び／またはアスパラギン酸をモノマーとし、これを溶媒中又は無溶媒で、触媒の存在下又は非存在下で反応させる方法が挙げられる。この中で好ましい方法としては、アスパラギン酸をモノマーとし、触媒を用いて行なう方法である。なお、モノマーのアスパラギン酸はD体でもL体でもその混合物でも良い。

【0010】更に、ポリスクシンイミドを得るための重合において、全モノマーに対して50モル%を超えない範囲でその他の共重合可能なモノマーを用いることもできる。共重合可能なモノマーとしては、例えば、a) アスパラギン酸塩、b) グルタミン酸及びその塩、c) アラニン、ロイシン、リジン等のa)、b) 以外のアミノ酸、また、d) グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酢酸等のヒドロキシカルボン酸、e) 2-ヒドロキシエタノール、マレイイン酸、6-アミノカプロン酸、アニリン等のアミノ基およびカルボン酸と反応しうる官能基を一個以上有する化合物等が挙げられる。

【0011】反応溶媒を用いる場合には、通常、炭化水素系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒および非プロトン性極性溶媒からなる群より選ばれる、100℃以上、好ましくは130℃以上の沸点を有する溶媒が挙げられ、例えば、キシレン、ジエチルベンゼン、トルエン、アミルベンゼン、キュメン、メシチレン、テトラリン、クロロトルエン、ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、ジクロロエチルエーテル、ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、アニソール、酢酸-n-アミル、酢酸イソアミル、酢酸メチルイソアミル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、酢酸イソアミル、酢酸-n-ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素酸、ジメチルスルホキシド、スルホランおよびヘキサメチルホスホロアミド等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0012】溶媒は、モノマー100重量部に対し、1～5000重量部、好ましくは5～4000重量部、さらに好ましくは10～3000重量部の割合で使用することができる。触媒は用いなくてもよいが、用いた方が好ましい。この触媒としては、例えば、酸触媒であり、硫酸、無水硫酸、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸、無水リン酸等の無機酸、p-トルエンスルホン酸、トリクロル酢酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等の有機酸が挙げられる、その他に、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステル等が挙げられるが、好ましくは、リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、縮合リン酸、無水リン酸、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、リン酸トリエステ

ルである。触媒の使用量は、通常、モノマー1モルに対して、0.002～0.3モル、好ましくは、0.02～0.25モルの範囲である。

【0013】反応温度は、通常、100～300℃、好ましくは、130～280℃の範囲である。反応圧力は、常圧、減圧または加圧のいずれでもよいが、常圧または減圧が好ましい。反応時間は1秒～100時間、好ましくは10秒～50時間、最も好ましくは20秒～10時間である。また、反応の実質上の終点は、反応中に副生してくる水の生成がなくなった点である。

【0014】重縮合反応中に分子量を制御する目的でアミン等を共存させても良い。後処理工程は、重合物の用途に合わせて適宜選択することができる。例えば、遠心分離により溶媒を除く方法、または遠心分離後さらに水あるいは低沸点溶媒により洗浄する方法等の常法により行なうことができる。これらの重縮合反応の例としては特公昭48-20638号公報、U.S. 4,839,461号公報、U.S. 5,057,597号公報、U.S. 5,219,986号公報、E.P. 578,449号公報等が挙げられる。本発明で用いられるポリスクシンイミドの分子量は、好ましくは重量平均分子量で500～500000、更に好ましくは500～150000である。

【0015】(加水分解) 上記ポリスクシンイミドの加水分解は、常法に従って行なうことが出来るが、代表的な例としては、J. Am. Chem. Soc. 80, 3361 (1958)、J. Org. Chem. 26, 1084 (1961)、米国特許第5,221,733号明細書、同国特許第5,288,783号明細書、特開昭60-203636号明細書等が挙げられる。例えば、上記ポリスクシンイミド100重量部に対して、50～1000重量部の水及び上記ポリスクシンイミド1モルに対し0.7～3モルのアルカリ金属の水酸化物とを、0～50℃の温度で10分～8時間反応させるのが好ましい。この加水分解によりポリマー中のイミド環はほとんど開裂する。

【0016】(ポリアスパラギン酸誘導体) 本発明でのポリアスパラギン酸誘導体とは、そのポリマーの分子中の一部にでもポリアスパラギン酸の構造を有していれば特に限定されないが、例えば、ポリアスパラギン酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩やスルホン酸基、アルキル基、アミノ基、水酸基、エポキシ基等の官能基を単独でまたは2種以上導入したポリアスパラギン酸を挙げることが出来る。その製造法については、特に限定されないが、例えば、スルホン酸基を導入するには、タウリン、タウリンのアルカリ金属塩、水酸基を導入するには、2-アミノエタノール、アルキル基を導入するには、ブチルアミン、ラウリルアミン、アミノ基を導入するには、ヘキサメチレンジアミン、N,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン等の導入したい官能基を有するアミノ化合物を用い、その化合物を、ポリスクシンイ

ミドと反応させることにより合成することが出来る。この方法でスルホン酸ナトリウム塩を導入する製造法を以下に例示する。

【0017】a) アミノスルホン塩

本発明で用いられるアミノスルホン酸塩は、分子中に1個以上の1級または2級アミノ基及び1個以上のスルホン酸基を有すれば特に限定されないが、アミノ基は、1級の方が好ましく、具体的な例としては、2-アミノエチルスルホン酸塩、アミノメタンスルホン酸塩、アミノベンゼンスルホン酸塩が挙げられる。また、塩としては、スルホン酸塩であれば特に限定されず、1種以上の塩の混合体でも良いが、好ましくは、アルカリ金属塩、特に好ましくは、リチウム、ナトリウム、カリウム塩である。

【0018】b) ポリスクシンイミドとアミノスルホン酸塩の反応

ポリスクシンイミドとアミノスルホン酸塩の反応は、通常、溶媒の存在下あるいは、不存在下で行われる。反応温度は、通常、0～150℃であり、好ましくは、5～120℃である。反応時間は、1分～30日、好ましくは、5分～20日である。溶媒を使用する場合は、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒が挙げられる。溶媒量は、通常、ポリマー100重量部に対して、10～10000重量部、好ましくは、20～5000重量部である。生成物は、常法により単離でき、例えば、溶媒を留去する方法、ポリマーに対しての貧溶媒で晶析する方法等が挙げられる。

【0019】c) 加水分解

加水分解は、上述したポリアスパラギン酸の製造方法と同様の方法で、行うことが出来る。

(染毛剤組成物) 酸性アミノ酸樹脂の含有量は、特に限定されないが、通常、組成物中、0.01～50重量%、好ましくは、0.05～30重量%である。酸性アミノ酸樹脂の含有量が、0.01重量%未満では、毛髪に十分なしなやかさを与えることが出来ず、50重量%を越えると、染毛剤組成物の粘度が上がりすぎ、取り扱いにくくなる。

【0020】本発明における染毛剤組成物の水溶液のpHは通常、pH=2～7、好ましくは、pH=2～6であり、あまり低pHであると毛髪を痛める危険性があり、あまりpHが高いと染色性が低下する可能性がある。このpHの調整は、例えば、乳酸、酒石酸、酢酸、クエン酸、亜硫酸等の有機酸、リン酸、塩酸等の無機酸を行なうことが出来る。

【0021】本発明の染毛剤組成物は、(A)、(B)及び上記pH調整剤以外に、目的に応じて、浸透促進剤、防腐剤、キレート剤、香料、酸化剤等を、適宜配合しても良い。また、本発明の染毛剤組成物は、基本的に

は、上記成分を溶解した水溶液であるが、水以外の溶媒として、必要に応じ、エタノール等のアルコールやその他の水に可溶な溶媒を水と混合して用いても良い。

【0022】本発明の染毛剤組成物は、通常、クリーム、エマルジョン、ゲル、溶液、ムース状またはフォーム状等の形態で使用される。この形態をとるための方法は特に限定されないが、例えば、クリーム、エマルジョン、ゲルまたは溶液の形態とするためには、本発明の染毛剤組成物に、通常、化粧品分野で使用される乳化剤、可溶化剤、安定化剤、感触向上剤、整髪基材、香料等を添加し、常法により、製造すればよい。ここで用いられる乳化剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホネート、脂肪アルコールサルフェート、アルキルスルホネート、アシル化アミノ酸類等が挙げられ、感触向上剤、整髪基材としては、例えば、シリコーン誘導体、高級アルコール、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等が、挙げられる。

【0023】また、ムース状またはフォーム状とするためには、例えば、本発明の染毛剤組成物にノニオン系界面活性剤と増粘剤を加えたものを、プロパン系ガス等の液化ガスとともに、エアゾール缶に充填することにより、得ることが出来る。本発明の染毛剤組成物の染色条件は、形態、使用法等によって適宜、最適な条件を選ぶことが出来る。

【0024】

【実施例】

製造例1 (ポリアスパラギン酸塩の製造)

空素ガス雰囲気下、粉末状L-アスパラギン酸5kgと85%リン酸500gとをスーパーミキサー〔(株)カワタ社製〕で5分間、混合分散させた後、この混合物をニーダー〔(株)栗本鐵工所社製 S2KRCニーダー(Φ(D)=50mm, L=661.5mm, L/D=13.2〕に供給し、熱媒温度260℃、スクリュ回転数30rpm、吐出量1kg/h(平均滞留時間16分)の条件下、重縮合を行い、褐色の粉末を得た。得られた生成物を水洗することにより、触媒であるリン酸を除去した。この生成物は、ポリスクシンイミドであり、その重量平均分子量は、17,000であった。ただし、重量平均分子量は、東ソー(株)社製「TSKgel G M H H R - M + TSKgel G 200 O H H R」カラム、および溶離液として10mM LiBrを添加したジメチルホルムアミドを用いたゲルバーミエーションクロマトグラフ(示差屈折計)により得られたポリスチレン換算値である。このポリスクシンイミドを樹脂Aとする。

【0025】このポリスクシンイミドを加水分解することにより、ポリアスパラギン酸ナトリウムを得た。加水分解は、攪拌子を備えた100ccのビーカーに上記で得られたポリスクシンイミド3gおよび水を10g仕込み、氷冷下、水酸化ナトリウム1.4gを水20gに溶

解した水溶液を加え、その後1時間攪拌することにより行った。反応後、反応液をメタノール300ml中に注ぐことにより晶析し、黄白色のポリアスパラギン酸ナトリウム3.3gを得た。以下、このポリアスパラギン酸塩を樹脂Bとする。

【0026】製造例2（スルホン酸基導入ポリアスパラギン酸塩の製造）

1Lのナス型フラスコに樹脂A(94g)及びN,N-ジメチルホルムアミド(400g)を仕込み、樹脂Aを溶解させた。続いて、タウリンナトリウム塩(7.1g)を反応液に加えた後、バス温150℃に設定したロータリーエバボレータに取り付け、3時間加熱を行った。反応終了後、反応液をメタノール(5L)に滴下し、ポリマーを晶析した。混合物を濾過後、固体をメタノール(2L)で2回洗浄し、100℃で24時間減圧乾燥して褐色の固体84gを得た。

【0027】次に、加水分解を行うため、1Lのビーカーに9.3%水酸化ナトリウム(40.5g)及び水(480g)を仕込み、水酸化ナトリウムを溶解させた。ビーカーを氷水にて冷却した後、上記褐色固体を少量ずつ添加し、その後室温にて1時間攪拌を行った。反応終了後、反応液をメタノール(5L)に滴下し、ポリマーを晶析した。混合物を濾過後、固体をメタノール(2L)で2回洗浄し、50℃で24時間、減圧乾燥して黄色の固体81gを得た。以下この生成物を樹脂Cとする。この樹脂のプロトンNMR(ジメチルスルホキシド-d₆)により算出したタウリン塩の導入率は、4.7%であった。

【0028】製造例3（アミノ基導入ポリアスパラギン酸塩の製造）

1Lのナス型フラスコに樹脂A(94g)及びN,N-ジメチルホルムアミド(400g)を仕込み、室温で、樹脂Aを溶解させた。続いてN,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミン(12.6g)を反応液に加えた後、ロータリーエバボレータに取り付け、室温で3時間反応を行った。反応終了後、反応液をメタノール(5L)に滴下し、ポリマーを晶析した。混合物を濾過後、固体をメタノール(2L)で2回洗浄し、100℃で24時間減圧乾燥して淡黄色の固体103.2gを得た。

【0029】次に、加水分解を行うため、1Lのビーカーに9.3%水酸化ナトリウム(38g)及び水(480g)を仕込み、水酸化ナトリウムを溶解させた。ビーカーを氷水にて冷却した後、上記褐色固体を少量ずつ添加し、その後室温にて1時間攪拌を行った。反応終了後、反応液をメタノール(5L)に滴下し、ポリマーを晶析した。混合物を濾過後、固体をメタノール(2L)で2

回洗浄し、50℃で24時間、減圧乾燥して淡黄色の固体135gを得た。以下この生成物を樹脂Dとする。この樹脂のプロトンNMR(ジメチルスルホキシド-d₆)により算出したN,N-ジエチル-1,3-プロパンジアミンの導入率は、9.7%であった。

【0030】実施例1

赤色106号0.5g及び製造例1で得た樹脂B 1.0gをベンジルアルコール7.0g、エタノール10.0g及び水81.5gよりなる混合液に溶解し、更に、この溶液のpHを乳酸緩衝液でpH=4に調整し、染毛剤組成物を調製した。この染毛剤組成物を、人毛に染布し、30℃、1時間放置した後、毛髪を通常のシャンプーで洗浄した後、染色性、毛髪のしなやかさを官能評価した。その後、更に、毛髪を通常のシャンプーで5回洗浄した後、染色性を官能評価した。結果を表1に示す。

【0031】実施例2

実施例1の樹脂Bを樹脂Cに変えた以外、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0032】実施例3

実施例1の樹脂Bを樹脂Dに変えた以外、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0033】実施例4

実施例3のベンジルアルコールを2-ベンジルオキシエタノールに変えた以外、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0034】比較例1

実施例1の樹脂Bをカルボキシメチルセルロースに変えた以外、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0035】比較例2

実施例1の樹脂Bをカルボキシメチルセルロースに、ベンジルアルコールを2-ベンジルオキシエタノールに変えた以外、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0036】比較例3

実施例1の樹脂Bをヒドロキシエチルセルロースに変えた以外、実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、染色性・色もち等が良く、かつ、毛髪・頭皮への安全性の高い染毛剤組成物が得られる。

【0038】

【表1】

| 例 | 染色性 | 毛髪のしなやかさ | 5回洗浄後の染色性 |
|------|-----|----------|-----------|
| 実施例1 | ○ | ◎ | ○ |
| 実施例2 | ◎ | ○ | ○ |
| 実施例3 | ◎ | ○ | ◎ |
| 実施例4 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例1 | △ | △ | × |
| 比較例2 | △ | ○ | × |
| 比較例3 | △ | △ | × |

◎：非常によい、 ○：良い、 △：普通、 ×：悪い。